

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-183839  
(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.Cl. C23C 16/56  
C23C 8/36  
C23C 16/02  
H01L 21/31  
// C23C 16/511

(21) Application number : 2001-380535

(71)Applicant : OMI TADAHIRO  
TOKYO ELECTRON LTD

(22) Date of filing : 13.12.2001

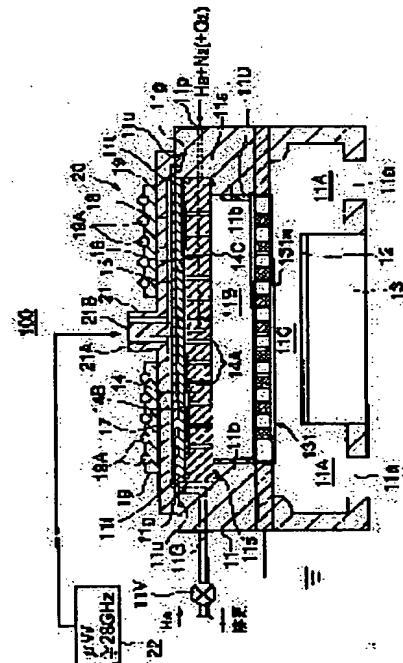
(72)Inventor : OMI TADAHIRO  
SUGAWA SHIGETOSHI  
HIRAYAMA MASAKI

(54) PROCESS AND APPARATUS FOR SUBSTRATE TREATMENT

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a process and an apparatus for plasma substrate treatment which enable substrate treatment using atomic nitrogen  $N^*$ .

**SOLUTION:** In a treatment vessel, a plasma excitation region and a process region are formed by a control electrode. Using He as a plasma excitation gas in the plasma region, N<sub>2</sub> gas is excited in He plasma to form atomic nitrogen N\*. The atomic nitrogen N\* is allowed to diffuse through the control electrode into the process region to perform substrate treatment.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.12.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

[rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

[Claim 1] It is a substrate art by the substrate processor of a configuration of that the process space which contains a processed substrate in a processing container, and the plasma formation space where said processed substrate is not contained are separated with the control electrode. The process which supplies the gas containing helium and N<sub>2</sub> into said processing container, and the process which forms the plasma in said plasma formation space on conditions by which atom-like nitrogen N\* is excited in said plasma, The substrate processor according to claim 1 characterized by the process which nitrides a processed substrate front face by said atom-like nitrogen N\*.

[Claim 2] The process which excites said plasma is a substrate art according to claim 1 or 2 characterized by performing so that 23-25eV middle excitation state energy may be realized.

[Claim 3] The process which forms said plasma is a substrate art according to claim 1 or 2 characterized by including the process which supplies microwave to said plasma formation space.

[Claim 4] The process which supplies said microwave is a substrate art given [ among claims 1-3 characterized by performing by driving a radial line slot antenna ] in any 1 term.

[Claim 5] The process which forms said plasma is a substrate art according to claim 1 or 2 characterized by including the process which forms induction field in said plasma formation space.

[Claim 6] The process which forms said induction field is a substrate processor according to claim 5 characterized by including the process which drives the induction coil wound around said perimeter of a processing container with high-frequency power.

[Claim 7] It is a substrate processor given [ among claims 1-6 characterized by grounding said control electrode at the process which excites said plasma ] in any 1 term.

[Claim 8] A substrate processor given [ among claims 1-6 characterized by impressing negative potential to said control electrode at the process which forms said plasma ] in any 1 term.

[Claim 9] The gas supplied into said processing container is a substrate processor given [ among claims 1-8 characterized by including O<sub>2</sub> further ] in any 1 term.

[Claim 10] The processing container equipped with the maintenance base which is formed with an outer wall and holds a processed substrate, The exhaust air system combined with said processing container, and the plasma gas feed zone which supplies plasma excitation gas and raw gas into said processing container, Between the micro aperture which met said processed substrate and was prepared on said processing container, and the processed substrate on said maintenance base and said plasma gas feed zone It is prepared so that said processed substrate may be met, and it consists of a control electrode which separates the plasma excitation space containing said microwave aperture, and the process space containing said processed substrate. Said control electrode the conductor which has two or more openings which pass the plasma formed in said processing container -- the substrate processor characterized by consisting of a member and covering said control-electrode front face with the aluminum oxide or the conductive nitride.

[Claim 11] Said control electrode is a substrate processor according to claim 10 which has a grid configuration and is characterized by being grounded.

[Claim 12] It is the substrate processor according to claim 10 which said control electrode has a grid configuration and is characterized by said substrate processor including the negative voltage source connected to said control electrode.

[Claim 13] It is a substrate processor given [ among claims 10-12 characterized by covering the wall of said processing container with the insulating layer in said plasma excitation space ] in any 1 term.

[Claim 14] A substrate processor given [ among claims 10-13 characterized by furthermore having the microwave antenna combined with said microwave aperture on the outside of said processing container ] in any 1 term.

[Claim 15] The processing container equipped with the maintenance base which is formed with a quartz-glass wall and holds a processed substrate, The exhaust air system combined with said processing container, and the plasma gas feed zone which supplies plasma excitation gas and raw gas into said processing container, The control electrode which is prepared so that the processed substrate on said maintenance base may be met, and divides said interior of a processing container into the process space containing said processed substrate, and plasma excitation space, It consists of an induction coil prepared in said quartz-glass wall outside corresponding to said plasma excitation space. Said control electrode the conductor which has two or more openings which pass the plasma formed in said processing container — the substrate processor characterized by consisting of a member and covering said control-electrode front face with the aluminum oxide or the conductive nitride.

[Claim 16] Said said quartz-glass wall is a substrate processor according to claim 15 characterized by forming between the dome-sky.

[Claim 17] Said control electrode is a substrate processor according to claim 15 or 16 characterized by being grounded.

[Claim 18] Said control electrode is a substrate processor according to claim 15 or 16 characterized by connecting with a negative voltage source.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] Generally this invention relates to plasma treatment equipment, especially relates to microwave plasma treatment equipment.

[0002] A plasma treatment process and plasma treatment equipment are close to 0.1 micrometers called the so-called deep submicron component in recent years or a deep subquarter micron component, or are the overly indispensable technique for manufacture of a detailed-sized semiconductor device, and manufacture of the high resolution flat-surface display containing a liquid crystal display of having the gate length not more than it.

[0003] Although the excitation method of more various plasma than before is used as plasma treatment equipment used for manufacture of a semiconductor device or a liquid crystal display, parallel monotonous mold high-frequency excitation plasma treatment equipment or inductive-coupling mold plasma treatment equipment is especially common. However, the plasma formation of plasma treatment equipment of these former is uneven, and since the field where electron density is high is limited, performing a uniform process over the whole processed substrate surface, big processing speed, i.e., throughput, has the difficult trouble. Especially this problem becomes serious when processing the substrate of a major diameter. And with the plasma treatment equipment of these former, since electron temperature is high, a damage arises in the semiconductor device formed on a processed substrate, and that the metal contamination by sputtering of a processing interior wall is large etc. has some essential problems. For this reason, it is becoming difficult to fill the severe demand to the further detailed-sizing of a semiconductor device or a flat-surface display and improvement in the further productivity with conventional plasma treatment equipment.

[0004] The microwave plasma treatment equipment using the high density plasma excited by microwave electric field on the other hand, without using a direct-current magnetic field conventionally is proposed. For example, microwave is emitted in a processing container from the plane antenna (radial line slot antenna) which has the slot of a large number arranged so that uniform microwave might be generated, and the plasma treatment equipment of a configuration of ionizing the gas in a vacuum housing by this microwave electric field, and exciting the plasma is proposed. For example, refer to the JP,9-63793,A official report. It is possible to be able to realize a high plasma consistency over the large field directly under an antenna with the microwave plasma excited by such technique, and to perform uniform plasma treatment for a short time. And with the microwave plasma formed by this technique, in order to excite the plasma by microwave, electron temperature is low, and damage metallurgy group contamination of a processed substrate can be avoided. Since the still more uniform plasma also on a large area substrate can be excited easily, it can respond also to the production process of a semiconductor device and the manufacture of a large-scale flat-surface display using the diameter semi-conductor substrate of macrostomia easily.

#### [0005]

[Description of the Prior Art] Drawing 1 shows the rough configuration of conventional inductive-coupling mold plasma treatment equipment 1.

[0006] With reference to drawing 1, plasma treatment equipment 1 is equipped with the processing container 2 which consists of a quartz dome exhausted by exhaust air Rhine 2A, and the processed substrate 4 is held on the substrate maintenance base 3 which rotates by rotation device 3A in process

space 2B formed with said processing container 2. Furthermore, raw gas, such as inactive plasma excitation gas, such as Ar, oxygen, or nitrogen, is supplied to said process space 2B by raw gas supply line 2C. Moreover, the coil 5 is wound around the outside upper part of said processing container 2, and high density plasma 2D is excited by the upper part of said process space 2B by driving said coil 5 by DC power supply.

[0007] With the plasma treatment equipment 1 of drawing 1, the radical of the raw gas formed in connection with this high density plasma 2D arrives at the front face of the processed substrate 4, and substrate processing of oxidation, nitriding, etc. is performed.

[0008] However, with such conventional inductive-coupling mold plasma treatment equipment 1, concentration distribution of the radical which the field in which high density plasma 2D is formed is carrying out localization to the upper part of the processing container 2, therefore is formed in connection with the plasma becomes a remarkable uneven thing. Especially the ununiformity of the radical concentration to the direction of a path of a substrate is not canceled even if it rotates the substrate maintenance base 3 by rotation device 3A.

[0009] For this reason, although the distance between the processed substrate 4 and the formation field of high density plasma 2D was detached with conventional inductive-coupling mold plasma treatment equipment 1 in order to realize the most uniform possible radical concentration distribution in said processed substrate 4 front face consequently, the problem whose amount of radicals which reaches the processed gas 4 the magnitude of the substrate processor 1 whole becomes large, or decreases had arisen. This problem becomes serious when it is going to process the diameter substrate of macrostomia especially in accordance with the flow of the latest technique.

[0010] The microwave plasma treatment equipment using the high density plasma excited by microwave electric field on the other hand, without using an induction magnetic field conventionally is proposed. For example, microwave is emitted in a processing container from the plane antenna (radial line slot antenna) which has the slot of a large number arranged so that uniform microwave might be generated, and the plasma treatment equipment of a configuration of ionizing the gas in a vacuum housing by this microwave electric field, and exciting the plasma is proposed. For example, refer to the JP,9-63793,A official report. It is possible to be able to realize a high plasma consistency over the large field directly under an antenna with the microwave plasma excited by such technique, and to perform uniform plasma treatment for a short time. And with the microwave plasma formed by this technique, in order to excite the plasma by microwave, electron temperature is low, and damage metallurgy group contamination of a processed substrate can be avoided. Since the still more uniform plasma also on a large area substrate can be excited easily, it can respond also to the production process of a semiconductor device and the manufacture of a large-scale flat-surface display using the diameter semi-conductor substrate of macrostomia easily.

[0011] Drawing 2 shows the configuration of the microwave plasma treatment equipment 10 using this radial line slot antenna which the artificer of this invention proposed previously.

[0012] With reference to drawing 2, microwave plasma treatment equipment 10 has the processing room 11 exhausted from two or more exhaust air port 11a, and the maintenance base 13 holding the processed substrate 12 is formed all over said processing room 11. Since uniform exhaust air of said processing room 11 is realized, space 11A is formed in the perimeter of said maintenance base 13 in the shape of a ring, it is regular intervals like, namely, said processing room 11 can be exhausted to homogeneity through said space 11A and exhaust air port 11a by [ which open said two or more exhaust air port 11a for free passage to said space 11A ] forming in axial symmetry to a processed substrate.

[0013] On said processing room 11, in the location which meets the processed substrate 12 on said maintenance base 13 as some outer walls of said processing room 11 It is formed through the seal ring which the tabular shower plate 14 which it consisted [ plate ] of low loss dielectrics, such as aluminum 2O3 and SiO2, and had much opening 14A formed does not illustrate. aluminum 2O3 is formed through another seal ring which the cover plate 15 which consists of low loss dielectrics, such as SiO2, does not illustrate still as well as the outside of said shower plate 14.

[0014] Gas-passageway 14B is formed in the top face at said shower plate 14, and each of two or more of said opening 14A is formed so that it may be open for free passage to said gas-passageway 14B. furthermore, inside said shower plate 14 Gas supply path 14C which is open for free passage to gas supply port 11p prepared in the outer wall of said processing container 11 is formed. The plasma excitation gas supplied to said gas supply port 11p, such as Ar and Kr Said opening 14A is supplied through said supply

path 14C to said path 14B, and it is substantially emitted to process space 11B of said shower plate 14 directly under of said processing container 11 interior by uniform concentration from said opening 14A. [0015] On said processing container 11, further, it estranges 4-5mm from said cover plate 15, and the radial line slot antenna 20 is formed on the outside of said cover plate 15. It connects with the external source of microwave (not shown) through the coaxial waveguide 21, and said radial line slot antenna 20 excites the plasma excitation gas emitted to said process space 11B by the microwave from said source of microwave. It is stuck between said cover plate 15 and the radial plane of the radial line slot antenna 20, and the cooling block 19 which has cooling water path 19A is further established on said antenna 20 for cooling of an antenna.

[0016] Said radial line slot antenna 20 consists of flat disk-like body 17 of an antenna connected to outside waveguide 21A of said coaxial waveguide 21, and a radiation plate 16 which was formed in opening of said body 17 of an antenna and which had many slots formed, and the late phase plate 18 with which thickness consists of a fixed dielectric plate is inserted between said bodies 17 of an antenna and said radiation plates 16.

[0017] In the radial line slot antenna 20 of this configuration, although the microwave to which electric power was supplied from said coaxial waveguide 21 advances between the body 17 of an antenna of the shape of said disk, and the radiation plates 16 with breadth to radial, wavelength is compressed by operation of said late phase plate 18 in that case. then, the wavelength of the microwave which does in this way and advances to radial — corresponding — said slot — concentric circular — and the plane wave which has a circularly-polarized wave can be substantially emitted in the perpendicular direction by forming so that it may intersect perpendicularly mutually at said radiation plate 16.

[0018] The uniform high density plasma is formed in process space 11B of said shower plate 14 directly under by using this radial line slot antenna 20. Thus, the metal contamination which electron temperature is low, therefore a damage does not arise in the processed substrate 12, and originates in sputtering of the container wall of the processing container 11 does not produce the formed high density plasma.

[0019] Then, by supplying the mixed gas of O<sub>2</sub> gas, NH<sub>3</sub> gas or N<sub>2</sub> gas, and H<sub>2</sub> gas other than plasma excitation gas, such as Ar and Kr, to said gas installation port 11p as raw gas in the substrate processor 10 of drawing 2 It becomes possible by active species', such as atom-like oxygen O\*’s or nitriding hydrogen radical NH\*’s, being excited by said high density plasma, and using this active species into said process space 11B, oxidation treatment, nitriding treatment, or to carry out acid nitriding treatment about processed substrate 12 front face.

[0020] Moreover, raw gas path 31A which is open for free passage in the substrate processor 10 of drawing 2 to raw gas installation port 11r formed in processing container 1 front face at the lower part of said shower plate 14 as shown in drawing 3 . Substrate processor 10A of a configuration of having formed another lower-berth shower plate 31 which has big opening which passes the raw gas radical which was equipped with raw gas installation nozzle opening 31B of a large number which are open for free passage to said raw gas path 31A, and was formed in said space 11B is proposed.

[0021] It becomes possible to prevent that microwave invades into process space 11C by another process space 11C's being formed by the lower part of said lower-berth shower plate 31, and constituting especially the lower-berth shower plate 31 from substrate processor 10A of drawing 3 with conductors, such as stainless steel by which passive state processing of the front face was carried out with the aluminum oxide (aluminum 2O3). Then, it is limited to space 11B of upper case shower plate 14 directly under, and radical K\* or Ar\* of Kr or Ar excited in said space 11B passes big opening in said shower plate 31 to said process space 11C, and invades into it, and excitation of the plasma activates the raw gas emitted from said nozzle opening 31B. Processing of the processed substrate 12 is made by the raw gas radical activated by doing in this way.

[0022] In substrate processor 10A of drawing 3 , by constituting said lower-berth shower plate 31 with a conductor, microwave is eliminated from said process space 11C, and damage by the microwave of a processed substrate is avoided.

[0023] In substrate processor 10A of drawing 3 , it is possible by introducing CVD material gas from said lower-berth shower plate 31 to perform a plasma-CVD process. Moreover, it is also possible by introducing dry etching gas and impressing high frequency bias to said maintenance base 13 from said lower-berth shower plate 31, to perform a dry etching process.

[0024]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thus, in drawing 2 or the substrate processor of drawing 3, in performing oxidation treatment, it excites Kr radical (Kr\*) of the middle excitation state of about 10eV energy by introducing Kr gas and oxygen gas into process space 11B. Excited Kr radical excites atom-like oxygen O\* efficiently according to reaction  $O_2 \rightarrow O^* + O^*$ , and excited atom-like oxygen O\* oxidizes the front face of the processed substrate 12.

[0025] On the other hand, in performing nitriding treatment of the processed substrate 12, it introduces Kr gas, ammonia gas or Kr gas, nitrogen gas, and hydrogen gas. In this case, nitriding hydrogen radical NH\* is excited by excited Kr radical (Kr\*) or Ar radical (Ar\*) according to reaction  $NH_3 \rightarrow NH^* + 2H^* + e^-$  or reaction  $N_2 + H_2 \rightarrow NH^* + NH^*$ , and the nitriding treatment of the processed substrate 12 is made by it using this nitriding hydrogen radical NH\*.

[0026] It may be more desirable for the nitriding reaction force to, use the atom-like nitrogen (N\*) which does not contain hydrogen strongly on the other hand in the case of the nitriding treatment of a processed substrate. Although atom-like nitrogen N\* is formed of reaction  $N_2 \rightarrow N^* + N^*$ , it is thought that no less than 23-25eV energy is required for it in that case. Since the energy of Kr radical which is obtained in the case of Kr or Ar plasma, or Ar radical is about at most 10eV as stated also in advance, it cannot excite atom-like nitrogen N\* according to the above-mentioned reaction.

[0027] Even if it supplies nitrogen gas with Kr gas or Ar gas in drawing 2 or the substrate processor of drawing 3, reaction  $N_2 \rightarrow N^* + N^*$  will only be obtained and desired atom-like nitrogen N\* will not be excited.

[0028] Drawing 4 shows relation with the excitation energy of the density of states of Kr plasma, atom-like nitrogen N\*, nitriding hydrogen radical NH\*, and nitrogen ion N2+.

[0029] With reference to drawing 4, while it is large in low energy and energy increases, it turns out that the density of states of Kr plasma decreases quickly. With such plasma, a desired nitrogen radical cannot be excited efficiently.

[0030] Then, let it be a general technical problem for this invention to offer the new and useful substrate processor which solved the above-mentioned technical problem.

[0031] The more concrete technical problem of this invention is to offer the substrate processor which can generate nitrogen radical N\* efficiently.

[0032]

[Means for Solving the Problem] This invention is set in a processing container, as the above-mentioned technical problem was indicated to claim 1. It is a substrate art by the substrate processor of a configuration of that the process space containing a processed substrate and the plasma formation space where said processed substrate is not contained are separated with the control electrode. The process which supplies the gas containing helium and N2 into said processing container, and the process which forms the plasma in said plasma formation space on conditions by which atom-like nitrogen N\* is excited in said plasma. As the process which nitrides a processed substrate front face by said atom-like nitrogen N\* was indicated to the substrate processor according to claim 1 by which it is characterized, or claim 2, the process which excites said plasma By the substrate art according to claim 1 or 2 characterized by performing so that 23-25eV middle excitation state energy may be realized As indicated to claim 3, or the process which forms said plasma By the substrate art according to claim 1 or 2 characterized by including the process which supplies microwave to said plasma formation space As indicated to claim 4, or the process which supplies said microwave By the substrate art given in any 1 term among claims 1-3 characterized by performing by driving a radial line slot antenna As indicated to claim 5, or the process which forms said plasma By the substrate art according to claim 1 or 2 characterized by including the process which forms induction field in said plasma formation space As indicated to claim 6, or the process which forms said induction field With the substrate processor according to claim 5 characterized by including the process which drives the induction coil wound around said perimeter of a processing container with high-frequency power or as indicated to claim 7, at the process which excites said plasma As indicated to the substrate processor given in any 1 term, or claim 8 among claims 1-6 characterized by grounding said control electrode, at the process which forms said plasma With a substrate processor given in any 1 term among claims 1-6 characterized by impressing negative potential to said control electrode As indicated to claim 9, or the gas supplied into said processing container With a substrate processor given in any 1 term among claims 1-8 characterized by furthermore including O2 Or the processing container equipped with the maintenance base which is formed with an outer wall and holds a processed substrate as

indicated to claim 10, The exhaust air system combined with said processing container, and the plasma gas feed zone which supplies plasma excitation gas and raw gas into said processing container, Between the micro aperture which met said processed substrate and was prepared on said processing container, and the processed substrate on said maintenance base and said plasma gas feed zone It is prepared so that said processed substrate may be met, and it consists of a control electrode which separates the plasma excitation space containing said microwave aperture, and the process space containing said processed substrate. Said control electrode the conductor which has two or more openings which pass the plasma formed in said processing container -- it consists of a member and said control-electrode front face with the substrate processor characterized by being covered with the aluminum oxide or the conductive nitride As indicated to claim 11, with or the substrate processor according to claim 10 characterized by for said control electrode having a grid configuration and grounding it With or the substrate processor according to claim 10 characterized by for said control electrode having a grid configuration and said substrate processor including the negative voltage source connected to said control electrode as indicated to claim 12 Or as indicated to claim 13, it sets to said plasma excitation space. With a substrate processor given in any 1 term among claims 10-12 characterized by covering the wall of said processing container with \*\*\*\*\* With or a substrate processor given in any 1 term among claims 10-13 characterized by having further the microwave antenna combined with said microwave aperture on the outside of said processing container as indicated to claim 14 Or the processing container equipped with the maintenance base which is formed with a quartz-glass wall and holds a processed substrate as indicated to claim 15, The exhaust air system combined with said processing container, and the plasma gas feed zone which supplies plasma excitation gas and raw gas into said processing container, The control electrode which is prepared so that the processed substrate on said maintenance base may be met, and divides said interior of a processing container into the process space containing said processed substrate, and plasma excitation space, It consists of an induction coil prepared in said quartz-glass wall outside corresponding to said plasma excitation space. Said control electrode the conductor which has two or more openings which pass the plasma formed in said processing container -- it consists of a member and said control-electrode front face with the substrate processor characterized by being covered with the aluminum oxide or the conductive nitride As indicated to claim 16, with or the substrate processor according to claim 15 characterized by said said quartz-glass wall forming between the dome-sky As indicated to claim 17, with or the substrate processor according to claim 15 or 16 characterized by grounding said control electrode Or as indicated to claim 18, said control electrode is solved with the substrate processor according to claim 15 or 16 characterized by connecting with a negative voltage source.

[0033]

[Embodiment of the Invention] [1st example] drawing 5 shows the configuration of the substrate processor 100 by the 1st example of this invention. However, the same reference mark is given to the part corresponding to the part explained previously among drawing 5 , and explanation is omitted.

[0034] With reference to drawing 5 , the processing container 11 is equipped with the shower plate 14 through seal 11s, and it is equipped with said cover plate 15 through seal 11t on said shower plate 14. Moreover, it is equipped with said radial line slot antenna 20 through seal 11u on said processing container 11.

[0035] Furthermore, with the substrate processor 100 of drawing 5 , the interface between said radiation plates 16 and cover plates 15 is exhausted through exhaust air port 11G which are open for free passage to 11g of circular sulci and this which were formed in the field which engages with said radiation plate of the upper part of said processing container 11, and helium gas of 0.8 atmospheric-pressure extent is further introduced into said interface as a heating medium after that. Introduced helium gas is enclosed with said interface by closing bulb 11V.

[0036] In the substrate processor 100 of drawing 5 , the lower shower plate 31 currently used by substrate processor 10A of drawing 3 is removed, and the control electrode 131 which consists of a conductive member of the shape of a grid instead shown in drawing 6 is formed so that said plasma excitation space 11B and process space 11C may be separated.

[0037] The plasma which much openings 132 of the size which the radical excited in plasma excitation space 11B can pass freely are formed in said grid-like control electrode 131 with reference to drawing 6 , therefore was excited in said plasma excitation space 11B is freely diffused to process space 11C through said control electrode 131.

[0038] With the configuration of drawing 5, it is reflected by said grid-like control electrode 131 also in the condition that the plasma is not formed in said plasma excitation space 11B, and the microwave which said grid-like control electrode 131 is grounded, consequently was introduced into said plasma excitation space 11B from said radial line slot antenna 20 does not invade into process space 11C. Therefore, the processed substrate 12 does not produce the problem damaged by microwave in the substrate processor 100 of drawing 5.

[0039] Although said grid-like control electrode 131 can be formed by W, Ti, etc., it is possible by forming the conductive nitride, for example, layer 131a of WN or TiN, in the front face to raise the resistance over a plasma exposure. Moreover, this grid-like control electrode 131 may be formed with quartz glass, and conductive nitride layer 131a may be formed in a front face. Furthermore, in the substrate processor 100, the side-attachment-wall side of the processing container 11 is covered by quartz liner 11D in plasma excitation space 11B.

[0040] In the substrate processor 100 of drawing 5, helium gas and N<sub>2</sub> gas are introduced into said raw gas installation port 11p, and about 28GHz microwave is supplied to said radial line slot antenna. Process \*\* in the processing container 11 is typically set as the range of 66.5–266Pa (0.5 – 2Torr), and the nitriding treatment or acid nitriding treatment of the processed substrate 12 is performed in a 200–500-degree C temperature requirement.

[0041] Drawing 7 shows the density of states of the plasma excited at the time of using helium as plasma gas in the substrate processor 100 of drawing 5.

[0042] With reference to drawing 7, excited helium radical helium\* is greatly accelerated by microwave electric field by using helium with a small collision cross-section as plasma gas. Consequently, it turns out that plasma energy increases greatly and sufficient energy to excite atom-like nitrogen N\* is acquired. On the other hand, when Kr is being used as plasma gas, it turns out that the excitation efficiency of nitriding hydrogen radical NH\* currently excited efficiently or nitrogen ion N<sub>2</sub><sup>+</sup> is reduced greatly.

[0043] So, in this invention, efficient excitation of atom-like nitrogen N\* is realized in 23–25eV high plasma energy by using helium as plasma gas in the substrate processor 100. On the other hand, in order to control that the electron temperature in the plasma becomes high too much, in this invention, about 28GHz or the microwave generation source 22 of the frequency beyond it higher than the microwave proposed previously is used, and the radial line slot antenna 20 is driven by the microwave generated by the microwave generation source 22. As a frequency of microwave \*\*\*\*\*\*, frequencies, such as about 2.4GHz and 8.3 etc.GHz, may be chosen. By furthermore separating plasma excitation space 11B and process space 11C with a control electrode 131, the electron temperature and plasma energy in process space are reduced to the suitable level for substrate processing.

[0044] As especially explained to the front face of said control electrode 131 previously, when the aluminum2O<sub>3</sub> passive-state film forms the conductive nitride, a control electrode is effectively protected to the high energy plasma. Moreover, sputtering of processing container 11 wall by the high energy plasma and the problem of contamination of the substrate accompanying this are avoided by covering the wall of the processing container 11 by quartz liner 11D in plasma excitation field 11B.

[0045] Drawing 8 shows the configuration of substrate processor 100A depended on the example of a complete-change form of this example.

[0046] With reference to drawing 8, by substrate processor 100A, the control electrode 31 is insulated from the processing container 11 by insulator layer 31A, and negative voltage source 31B is connected.

[0047] According to the configuration of drawing 8, by controlling the potential of said control electrode 31 to suitable negative potential, it becomes possible to supplement with nitrogen ion N<sub>2</sub><sup>+</sup> which has the positive charge excited in said plasma excitation space 11B, and it is avoided that nitrogen ion N<sub>2</sub><sup>+</sup> invades into process space 11C.

[0048] In the substrate processor 100 of this example, or 100A, it is also possible by supplying helium gas, N<sub>2</sub> gas, and O<sub>2</sub> gas to said plasma gas supply-port 11p to perform acid nitriding treatment of said processed substrate 12.

[2nd example] drawing 9 shows the configuration of the substrate processor 200 by the 2nd example of this invention. However, the same reference mark is given to the part corresponding to the part explained previously among drawing 9, and explanation is omitted.

[0049] With reference to drawing 9, by this example, the shower plate 14 is removed; instead two or more raw gas inlet 11P are formed in said processing container 11 to the processed substrate 12 at the

abbreviation symmetry target. Consequently, in this example, the cover plate 15 which constitutes a dielectric window is exposed in the upper part of said plasma excitation space 11B. Moreover, in said plasma excitation space 11B, the processing container side attachment wall is covered with quartz liner 11D like the previous example.

[0050] According to this example, it is possible by simplifying the configuration of the substrate processor 11, being efficient at cheap costs, supplying helium gas and N2 gas to said plasma gas supply-port 11p, and supplying about 28GHz microwave to said radial line slot antenna 20 to perform nitriding treatment of the processed substrate 12 using atom-like nitrogen N\*. Moreover, it is possible by supplying helium gas, N2 gas, and O2 gas to said plasma gas supply-port 11p to perform acid nitriding treatment of the processed substrate 12.

[3rd example] drawing 10 shows the configuration of the substrate processor 300 by the 3rd example of this invention. However, the same reference mark is given to the part corresponding to the part explained previously among drawing 10, and explanation is omitted.

[0051] Although it has the substrate processor 1 which explained the substrate processor 300 by drawing 1 previously with reference to drawing 10, and a similar configuration, the previous control electrode 31 and the same control electrode 6 are formed into the quartz processing container 2, and it is separated into plasma excitation space 2B1 by which high density plasma 2D is excited for the space in said processing container 2, and process space 2B2 containing the processed substrate 4 by the control electrode 6.

[0052] In this example, helium gas and N2 gas are introduced into said plasma excitation space 2B1 from said raw gas supply line 2C, and high density plasma 2D which has a high electron temperature and plasma energy which excite atom-like nitrogen N\* in said plasma excitation space 2B1 is formed.

[0053] Thus, formed atom-like nitrogen N\* is diffused in process space 2C through said control electrode 6, and nitrides the front face of the processed substrate 4. Even if the electron temperature and energy of the plasma are very high in said plasma excitation space 2B1 also in this configuration, it falls to suitable level to process the processed substrate 4 in said process space 2B2.

[0054] Also in this example, by controlling the potential of said control electrode 6 by voltage source 6A, the cation of low energy, such as N2+ produced in said plasma excitation space 2B1, is captured, and it becomes possible to eliminate from process space 2B2. Moreover, it becomes possible by controlling the potential of said control electrode 6 to control the condition of high density plasma 2D in said plasma excitation space 2B1.

[0055] In the substrate processor 200 of this example, it is also possible by introducing helium gas, N2 gas, and O2 gas from said raw gas supply line 2C to perform acid nitriding treatment of a substrate 4 in said process space 2B2.

[0056] As mentioned above, although this invention was explained about the desirable example, various deformation and modification are possible for this invention in the summary which it is not limited to this specific example and indicated to the claim.

[0057]

[Effect of the Invention] By using helium as plasma excitation gas according to this invention, it is possible to form the plasma which has sufficient high energy to excite atom-like nitrogen N\* into a substrate processor, and it becomes possible to carry out nitriding treatment of the processed substrate efficiently by using atom-like nitrogen N\* excited by doing in this way. In that case, by separating the plasma excitation space in which the high density plasma is formed with a control electrode from the process space where a processed substrate is contained, it becomes possible to reduce the plasma energy in process space to the suitable level for substrate processing, and it becomes possible to carry out the trap of the cation formed in plasma excitation space. When applying this invention to the substrate processor using the microwave excitation plasma, it can avoid that plasma energy becomes excessive by performing plasma excitation by the microwave of the frequency beyond about 28GHz or it.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-183839

(P2003-183839A)

(43) 公開日 平成15年7月3日 (2003.7.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 23 C 16/56  
8/36  
16/02  
H 01 L 21/31  
// C 23 C 16/511

識別記号

F I  
C 23 C 16/56  
8/36  
16/02  
H 01 L 21/31  
C  
C 23 C 16/511

テマコト<sup>®</sup> (参考)  
4 K 0 2 8  
4 K 0 3 0  
5 F 0 4 5

審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-380535 (P2001-380535)

(22) 出願日 平成13年12月13日 (2001. 12. 13)

(71) 出願人 000205041

大見 忠弘  
宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301

(71) 出願人 000219967

東京エレクトロン株式会社  
東京都港区赤坂五丁目3番6号

(72) 発明者 大見 忠弘  
宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301

(74) 代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

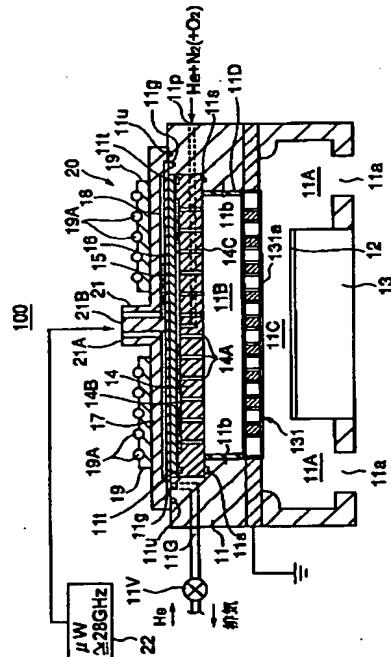
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板処理方法および基板処理装置

(57) 【要約】

【課題】 原子状窒素N\*を使った基板処理が可能なプラズマ基板処理方法および装置を提供する。

【解決手段】 処理容器中に制御電極によりプラズマ励起空間とプロセス空間とを画成し、プラズマ空間においてHeをプラズマ励起ガスとして使い、Heプラズマ中においてN<sub>2</sub>ガスを励起して原子状窒素N\*を形成する。かかる原子状窒素N\*を制御電極を通ってプロセス空間に拡散させ、基板処理を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 处理容器中において、被処理基板を含むプロセス空間と、前記被処理基板が含まれないプラズマ形成空間とが制御電極により隔てられている構成の基板処理装置による基板処理方法であって、

前記処理容器中にH<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>を含むガスを供給する工程と、  
前記プラズマ形成空間にプラズマを、前記プラズマ中に原子状窒素N<sub>2</sub>\*が励起されるような条件で形成する工程と、

前記原子状窒素N<sub>2</sub>\*により被処理基板表面を窒化する工程とを特徴とする請求項1記載の基板処理装置。

【請求項2】 前記プラズマを励起する工程は、23～25eVの中間励起状態エネルギーが実現されるように実行されることを特徴とする請求項1または2記載の基板処理方法。

【請求項3】 前記プラズマを形成する工程は、前記プラズマ形成空間にマイクロ波を供給する工程を含むことを特徴とする請求項1または2記載の基板処理方法。

【請求項4】 前記マイクロ波を供給する工程は、ラジアルラインスロットアンテナを駆動することにより実行されることを特徴とする請求項1～3のうち、いずれか一項記載の基板処理方法。

【請求項5】 前記プラズマを形成する工程は、前記プラズマ形成空間に誘導磁界を形成する工程を含むことを特徴とする請求項1または2記載の基板処理方法。

【請求項6】 前記誘導磁界を形成する工程は、前記処理容器周囲に巻回された誘導コイルを高周波電力により駆動する工程を含むことを特徴とする請求項5記載の基板処理装置。

【請求項7】 前記プラズマを励起する工程では、前記制御電極は接地されることを特徴とする請求項1～6のうち、いずれか一項記載の基板処理装置。

【請求項8】 前記プラズマを形成する工程では、前記制御電極に負電位が印加されることを特徴とする請求項1～6のうち、いずれか一項記載の基板処理装置。

【請求項9】 前記処理容器中に供給されるガスは、さらにO<sub>2</sub>を含むことを特徴とする請求項1～8のうち、いずれか一項記載の基板処理装置。

【請求項10】 外壁により画成され、被処理基板を保持する保持台を備えた処理容器と、前記処理容器に結合された排気系と、

前記処理容器中にプラズマ励起ガスおよび処理ガスを供給するプラズマガス供給部と、

前記処理容器上に、前記被処理基板に対面して設けられたマイクロ窓と、

前記保持台上の被処理基板と前記プラズマガス供給部との間に、前記被処理基板に対面するように設けられ、前記マイクロ窓を含むプラズマ励起空間と前記被処理基板を含むプロセス空間とを隔てる制御電極とによりなり、

10

2

前記制御電極は、前記処理容器内に形成されたプラズマを通過させる複数の開口部を有する導体部材によりなり、前記制御電極表面が、酸化アルミニウムないしは導電性窒化物により覆われていることを特徴とする基板処理装置。

【請求項11】 前記制御電極は格子形状を有し、接地されていることを特徴とする請求項10記載の基板処理装置。

【請求項12】 前記制御電極は格子形状を有し、前記基板処理装置は前記制御電極に接続された負電圧源を含むことを特徴とする請求項10記載の基板処理装置。

【請求項13】 前記プラズマ励起空間において、前記処理容器の内壁は絶縁層により覆われていることを特徴とする請求項10～12のうち、いずれか一項記載の基板処理装置。

【請求項14】 さらに前記処理容器の外側に、前記マイクロ窓に結合したマイクロ波アンテナを有することを特徴とする請求項10～13のうち、いずれか一項記載の基板処理装置。

【請求項15】 石英ガラス壁により画成され、被処理基板を保持する保持台を備えた処理容器と、

前記処理容器に結合された排気系と、  
前記処理容器中にプラズマ励起ガスおよび処理ガスを供給するプラズマガス供給部と、  
前記保持台上の被処理基板に対面するように設けられ、前記処理容器内部を、前記被処理基板を含むプロセス空間とプラズマ励起空間とに分割する制御電極と、  
前記石英ガラス壁外側に、前記プラズマ励起空間に対応して設けられた誘導コイルとによりなり、

前記制御電極は、前記処理容器内に形成されたプラズマを通過させる複数の開口部を有する導体部材によりなり、前記制御電極表面が、酸化アルミニウムないしは導電性窒化物により覆われていることを特徴とする基板処理装置。

【請求項16】 前記石英ガラス壁はドーム上空間を画成することを特徴とする請求項15記載の基板処理装置。

【請求項17】 前記制御電極は接地されていることを特徴とする請求項15または16記載の基板処理装置。

【請求項18】 前記制御電極は負電圧源に接続されていることを特徴とする請求項15または16記載の基板処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は一般にプラズマ処理装置に係り、特にマイクロ波プラズマ処理装置に関する。

【0002】 プラズマ処理工程およびプラズマ処理装置は、近年のいわゆるディープサブミクロン素子あるいはディープサブクォーターミクロン素子と呼ばれる0.1

50

$\mu\text{m}$ に近い、あるいはそれ以下のゲート長を有する超微細化半導体装置の製造や、液晶表示装置を含む高解像度平面表示装置の製造にとって、不可欠の技術である。

【0003】半導体装置や液晶表示装置の製造に使われるプラズマ処理装置としては、従来より様々なプラズマの励起方式が使われているが、特に平行平板型高周波励起プラズマ処理装置あるいは誘導結合型プラズマ処理装置が一般的である。しかしこれら従来のプラズマ処理装置は、プラズマ形成が不均一であり、電子密度の高い領域が限定されているため大きな処理速度すなわちスループットで被処理基板全面にわたり均一なプロセスを行うのが困難である問題点を有している。この問題は、特に大径の基板を処理する場合に深刻になる。しかしこれら従来のプラズマ処理装置では、電子温度が高いため被処理基板上に形成される半導体素子にダメージが生じ、また処理室壁のスパッタリングによる金属汚染が大きいなど、いくつかの本質的な問題を有している。このため、従来のプラズマ処理装置では、半導体装置や平面表示装置のさらなる微細化およびさらなる生産性の向上に対する厳しい要求を満たすことが困難になりつつある。

【0004】一方、従来より直流磁場を用いずにマイクロ波電界により励起された高密度プラズマを使うマイクロ波プラズマ処理装置が提案されている。例えば、均一なマイクロ波を発生するように配列された多数のスロットを有する平面状のアンテナ（ラジアルラインスロットアンテナ）から処理容器内にマイクロ波を放射し、このマイクロ波電界により真空容器内のガスを電離してプラズマを励起させる構成のプラズマ処理装置が提案されている。例えば特開平9-63793公報を参照。このような手法で励起されたマイクロ波プラズマではアンテナ直下の広い領域にわたって高いプラズマ密度を実現でき、短時間で均一なプラズマ処理を行うことが可能である。しかもかかる手法で形成されたマイクロ波プラズマではマイクロ波によりプラズマを励起するため電子温度が低く、被処理基板のダメージや金属汚染を回避することができる。さらに大面積基板上にも均一なプラズマを容易に励起できるため、大口径半導体基板を使った半導体装置の製造工程や大型平面表示装置の製造にも容易に対応できる。

【0005】

【従来の技術】図1は、従来の誘導結合型プラズマ処理装置1の概略的構成を示す。

【0006】図1を参照するに、プラズマ処理装置1は排気ライン2Aにより排気される石英ドームとなる処理容器2を備え、前記処理容器2により画成されるプロセス空間2B中には、回動機構3Aにより回動される基板保持台3上に被処理基板4が保持されている。さらに前記プロセス空間2Bには、処理ガス供給ライン2Cにより、Arなどの不活性プラズマ励起ガスと酸素あるいは窒素などの処理ガスが供給される。また前記処理容器

2の外側上部にはコイル5が巻回されており、前記コイル5を直流電源により駆動することにより、前記プロセス空間2Bの上部に高密度プラズマ2Dが励起される。

【0007】図1のプラズマ処理装置1では、かかる高密度プラズマ2Dに伴って形成される処理ガスのラジカルが被処理基板4の表面に到達し、酸化や窒化などの基板処理が行われる。

10

【0008】しかし、このような従来の誘導結合型プラズマ処理装置1では、高密度プラズマ2Dが形成される領域が処理容器2の上部に局在しており、従ってプラズマに伴って形成されるラジカルの濃度分布は著しく不均一なものとなる。特に基板の径方向へのラジカル濃度の不均一は、基板保持台3を回動機構3Aにより回動させても解消しない。

20

【0009】このため従来の誘導結合型プラズマ処理装置1では、前記被処理基板4表面において可能な限り一様なラジカル濃度分布を実現するため、被処理基板4と高密度プラズマ2Dの形成領域との間の距離を離していたが、その結果、基板処理装置1全体の大きさが大きくなってしまったり、被処理気体4に到達するラジカル量が少なくなったりする問題が生じていた。この問題は、特に最近の技術の流れに沿って大口径基板を処理しようとした場合に深刻になる。

30

【0010】一方、従来より誘導磁場を用いずにマイクロ波電界により励起された高密度プラズマを使うマイクロ波プラズマ処理装置が提案されている。例えば、均一なマイクロ波を発生するように配列された多数のスロットを有する平面状のアンテナ（ラジアルラインスロットアンテナ）から処理容器内にマイクロ波を放射し、このマイクロ波電界により真空容器内のガスを電離してプラズマを励起させる構成のプラズマ処理装置が提案されている。例えば特開平9-63793公報を参照。このような手法で励起されたマイクロ波プラズマではアンテナ直下の広い領域にわたって高いプラズマ密度を実現でき、短時間で均一なプラズマ処理を行うことが可能である。しかもかかる手法で形成されたマイクロ波プラズマではマイクロ波によりプラズマを励起するため電子温度が低く、被処理基板のダメージや金属汚染を回避することができる。さらに大面積基板上にも均一なプラズマを容易に励起できるため、大口径半導体基板を使った半導体装置の製造工程や大型平面表示装置の製造にも容易に対応できる。

40

【0011】図2は、本発明の発明者が先に提案した、かかるラジアルラインスロットアンテナを使ったマイクロ波プラズマ処理装置1の構成を示す。

50

【0012】図2を参照するに、マイクロ波プラズマ処理装置1は複数の排気ポート11aから排気される処理室11を有し、前記処理室11中には被処理基板12を保持する保持台13が形成されている。前記処理室11の均一な排気を実現するため、前記保持台13の周囲

にはリング状に空間11Aが形成されており、前記複数の排気ポート11aを前記空間11Aに連通するように等間隔で、すなわち被処理基板に対して軸対称に形成することにより、前記処理室11を前記空間11Aおよび排気ポート11aを介して均一に排気することができる。

【0013】前記処理室11上には、前記保持台13上の被処理基板12に対面する位置に、前記処理室11の外壁の一部として、A<sub>1</sub>O<sub>3</sub>やSiO<sub>2</sub>などの低損失誘電体よりなり多数の開口部14Aを形成された板状のシャワープレート14が図示しないシールリングを介して形成されており、さらに前記シャワープレート14の外側に同じくA<sub>1</sub>O<sub>3</sub>はSiO<sub>2</sub>など低損失誘電体よりなるカバープレート15が、図示しない別のシールリングを介して設けられている。

【0014】前記シャワープレート14にはその上面にガス通路14Bが形成されており、前記複数の開口部14Aの各々は前記ガス通路14Bに連通するように形成されている。さらに、前記シャワープレート14の内部には、前記処理容器11の外壁に設けられたガス供給ポート11pに連通するガス供給通路14Cが形成されており、前記ガス供給ポート11pに供給されたA<sub>r</sub>やK<sub>r</sub>等のプラズマ励起ガスは、前記供給通路14Cから前記通路14Bを介して前記開口部14Aに供給され、前記開口部14Aから前記処理容器11内部の前記シャワープレート14直下のプロセス空間11Bに、実質的に一様な濃度で放出される。

【0015】前記処理容器11上には、さらに前記カバープレート15の外側に、前記カバープレート15から4~5mm離間してラジアルラインスロットアンテナ20が設けられている。前記ラジアルラインスロットアンテナ20は外部のマイクロ波源(図示せず)に同軸導波管21を介して接続されており、前記マイクロ波源からのマイクロ波により、前記プロセス空間11Bに放出されたプラズマ励起ガスを励起する。前記カバープレート15とラジアルラインスロットアンテナ20の放射面との間は密着されており、さらにアンテナの冷却のため、前記アンテナ20上に冷却水通路19Aを有する冷却ブロック19が設けられている。

【0016】前記ラジアルラインスロットアンテナ20は、前記同軸導波管21の外側導波管21Aに接続された平坦なディスク状のアンテナ本体17と、前記アンテナ本体17の開口部に形成された、多数のスロットを形成された放射板16となり、前記アンテナ本体17と前記放射板16との間には、厚さが一定の誘電体板よりなる遅相板18が挿入されている。

【0017】かかる構成のラジアルラインスロットアンテナ20では、前記同軸導波管21から給電されたマイクロ波は、前記ディスク状のアンテナ本体17と放射板16との間を、半径方向に広がりながら進行するが、そ

10

20

30

40

50

の際に前記遅相板18の作用により波長が圧縮される。そこで、このようにして半径方向に進行するマイクロ波の波長に対応して前記スロットを同心円状に、かつ相互に直交するように形成しておくことにより、円偏波を有する平面波を前記放射板16に実質的に垂直な方向に放射することができる。

【0018】かかるラジアルラインスロットアンテナ20を用うことにより、前記シャワープレート14直下のプロセス空間11Bに均一な高密度プラズマが形成される。このようにして形成された高密度プラズマは電子温度が低く、そのため被処理基板12にダメージが生じることがなく、また処理容器11の器壁のスパッタリングに起因する金属汚染が生じることもない。

【0019】そこで、図2の基板処理装置10において前記ガス導入ポート11pにA<sub>r</sub>やK<sub>r</sub>などのプラズマ励起ガスの他にO<sub>2</sub>ガスやNH<sub>3</sub>ガス、あるいはN<sub>2</sub>ガスとH<sub>2</sub>ガスとの混合ガスを処理ガスとして供給することにより、前記プロセス空間11B中に前記高密度プラズマにより原子状酸素O\*あるいは窒化水素ラジカルNH\*などの活性種が励起され、かかる活性種を使うことにより、被処理基板12表面を酸化処理、窒化処理あるいは酸窒化処理することが可能になる。

【0020】また図3に示すように、図2の基板処理装置10において、前記シャワープレート14の下部に、処理容器1表面に形成された処理ガス導入ポート11rに連通する処理ガス通路31Aと、前記処理ガス通路31Aに連通する多数の処理ガス導入ノズル開口部31Bとを備え、また前記空間11Bにおいて形成された処理ガスラジカルを通過させる大きな開口部を有する別の下段シャワープレート31を設けた構成の基板処理装置10Aが提案されている。

【0021】図3の基板処理装置10Aでは、前記下段シャワープレート31の下部に別のプロセス空間11Cが形成され、特に下段シャワープレート31を、その表面が酸化アルミニウム(A<sub>1</sub>O<sub>3</sub>)で不動態処理されたステンレススチールなどの導電体により構成することにより、マイクロ波がプロセス空間11C中に侵入するのを阻止することが可能になる。そこでプラズマの励起は上段シャワープレート14直下の空間11Bに限定され、前記空間11Bにおいて励起されたK<sub>r</sub>やA<sub>r</sub>のラジカルK\*あるいはA<sub>r</sub>\*が前記プロセス空間11Cに、前記シャワープレート31中の大きな開口部を通過して侵入し、前記ノズル開口部31Bから放出される処理ガスを活性化する。被処理基板12の処理は、このようにして活性化された処理ガスラジカルによりなされる。

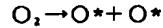
【0022】図3の基板処理装置10Aでは、前記下段シャワープレート31を導電体により構成することにより、マイクロ波が前記プロセス空間11Cから排除され、被処理基板のマイクロ波による損傷が回避される。

【0023】図3の基板処理装置10Aでは、前記下段

シャワーブレート31よりCVD原料ガスを導入することにより、プラズマCVD工程を行うことが可能である。また、前記下段シャワーブレート31よりドライエッティングガスを導入し、前記保持台13に高周波バイアスを印加することにより、ドライエッティング工程を行うことも可能である。

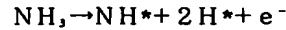
## 【0024】

【発明が解決しようとする課題】このように、図2あるいは図3の基板処理装置では、酸化処理を行う場合にはKrガスと酸素ガスをプロセス空間11Bに導入することにより、10eV程度のエネルギーの中間励起状態のKrラジカル(Kr\*)を励起する。励起されたKrラジカルは、反応

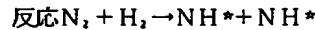


に従って原子状酸素O\*を効率良く励起し、励起された原子状酸素O\*が被処理基板12の表面を酸化する。

【0025】これに対し、被処理基板12の窒化処理を行う場合には、Krガスとアンモニアガス、あるいはKrガスと窒素ガスと水素ガスとを導入する。この場合には、励起されたKrラジカル(Kr\*)あるいはArラジカル(Ar\*)により、反応



あるいは



に従って窒化水素ラジカルNH\*が励起され、かかる窒化水素ラジカルNH\*を使って被処理基板12の窒化処理がなされる。

【0026】一方、被処理基板の窒化処理の際に窒化反応力が強くかつ水素を含まない原子状窒素(N\*)を使ったほうが望ましい場合がある。原子状窒素N\*は、反応



により形成されるが、その際には23～25eVものエネルギーが必要であると考えられる。KrやArプラズマの場合、得られるKrラジカルあるいはArラジカルのエネルギーは、先にも述べたようにせいぜい10eV程度なので、上記反応に従って原子状窒素N\*を励起することはできない。

【0027】仮に図2あるいは図3の基板処理装置において、KrガスあるいはArガスと共に窒素ガスを供給しても、反応



が得られるだけであり、所望の原子状窒素N\*は励起されない。

【0028】図4は、Krプラズマの状態密度と原子状窒素N\*、窒化水素ラジカルNH\*および窒素イオンN<sup>+</sup>の励起エネルギーとの関係を示す。

【0029】図4を参照するに、Krプラズマの状態密度は低エネルギーにおいて大きく、エネルギーが増大すると共に急速に減少するのがわかる。このようなプラズマで

10

20

30

40

50

は、所望の窒素ラジカルを効率良く励起することはできない。

【0030】そこで、本発明は上記の課題を解決した、新規で有用な基板処理装置を提供することを概括的課題とする。

【0031】本発明のより具体的な課題は、窒素ラジカルN\*を効率良く発生できる基板処理装置を提供することにある。

## 【0032】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の課題を、請求項1に記載したように、処理容器中において、被処理基板を含むプロセス空間と、前記被処理基板が含まれないプラズマ形成空間とが制御電極により隔てられている構成の基板処理装置による基板処理方法であって、前記処理容器中にHeとN<sub>2</sub>を含むガスを供給する工程と、前記プラズマ形成空間にプラズマを、前記プラズマ中に原子状窒素N\*が励起されるような条件で形成する工程と、前記原子状窒素N\*により被処理基板表面を窒化する工程とを特徴とする請求項1記載の基板処理装置により、または請求項2に記載したように、前記プラズマを励起する工程は、23～25eVの中間励起状態エネルギーが実現されるように実行されることを特徴とする請求項1または2記載の基板処理方法により、または請求項3に記載したように、前記プラズマを形成する工程は、前記プラズマ形成空間にマイクロ波を供給する工程を含むことを特徴とする請求項1または2記載の基板処理方法により、または請求項4に記載したように、前記マイクロ波を供給する工程は、ラジアルラインスロットアンテナを駆動することにより実行されることを特徴とする請求項1～3のうち、いずれか一項記載の基板処理方法により、または請求項5に記載したように、前記プラズマを形成する工程は、前記プラズマ形成空間に誘導磁界を形成する工程を含むことを特徴とする請求項1または2記載の基板処理方法により、または請求項6に記載したように、前記誘導磁界を形成する工程は、前記処理容器周囲に巻回された誘導コイルを高周波電力により駆動する工程を含むことを特徴とする請求項5記載の基板処理装置により、または請求項7に記載したように、前記プラズマを励起する工程では、前記制御電極は接地されることを特徴とする請求項1～6のうち、いずれか一項記載の基板処理装置により、または請求項8に記載したように、前記プラズマを形成する工程では、前記制御電極に負電位が印加されることを特徴とする請求項1～6のうち、いずれか一項記載の基板処理装置により、または請求項9に記載したように、前記処理容器中に供給されるガスは、さらにO<sub>2</sub>を含むことを特徴とする請求項1～8のうち、いずれか一項記載の基板処理装置により、または請求項10に記載したように、外壁により画成され、被処理基板を保持する保持台を備えた処理容器と、前記処理容器に結合された排気系と、前記処理容

器中にプラズマ励起ガスおよび処理ガスを供給するプラズマガス供給部と、前記処理容器上に、前記被処理基板に対して設けられたマイクロ窓と、前記保持台上の被処理基板と前記プラズマガス供給部との間に、前記被処理基板に対面するように設けられ、前記マイクロ波窓を含むプラズマ励起空間と前記被処理基板を含むプロセス空間とを隔てる制御電極とによりなり、前記制御電極は、前記処理容器内に形成されたプラズマを通過させる複数の開口部を有する導体部材よりなり、前記制御電極表面が、酸化アルミニウムないしは導電性窒化物により覆われていることを特徴とする基板処理装置により、または請求項1'1に記載したように、前記制御電極は格子形状を有し、接地されていることを特徴とする請求項10記載の基板処理装置により、または請求項12に記載したように、前記制御電極は格子形状を有し、前記基板処理装置は前記制御電極に接続された負電圧源を含むことを特徴とする請求項10記載の基板処理装置により、または請求項13に記載したように、前記プラズマ励起空間において、前記処理容器の内壁は絶縁層により覆われていることを特徴とする請求項10～12のうち、いずれか一項記載の基板処理装置により、または請求項14に記載したように、さらに前記処理容器の外側に、前記マイクロ波窓に結合したマイクロ波アンテナを有することを特徴とする請求項10～13のうち、いずれか一項記載の基板処理装置により、または請求項15に記載したように、石英ガラス壁により画成され、被処理基板を保持する保持台を備えた処理容器と、前記処理容器に結合された排気系と、前記処理容器中にプラズマ励起ガスおよび処理ガスを供給するプラズマガス供給部と、前記保持台上の被処理基板に対面するように設けられ、前記処理容器内部を、前記被処理基板を含むプロセス空間とプラズマ励起空間とに分割する制御電極と、前記石英ガラス壁外側に、前記プラズマ励起空間に対応して設けられた誘導コイルとによりなり、前記制御電極は、前記処理容器内に形成されたプラズマを通過させる複数の開口部を有する導体部材よりなり、前記制御電極表面が、酸化アルミニウムないしは導電性窒化物により覆われていることを特徴とする基板処理装置により、または請求項16に記載したように、前記前記石英ガラス壁はドーム上空間を画成することを特徴とする請求項15記載の基板処理装置により、または請求項17に記載したように、前記制御電極は接地されていることを特徴とする請求項15または16記載の基板処理装置により、または請求項18に記載したように、前記制御電極は負電圧源に接続されていることを特徴とする請求項15または16記載の基板処理装置により、解決する。

## 【0033】

【発明の実施の形態】【第1実施例】図5は、本発明の第1実施例による基板処理装置100の構成を示す。ただし図5中、先に説明した部分に対応する部分には同一

の参照符号を付し、説明を省略する。

【0034】図5を参照するに、シャワープレート14は処理容器11にシール11sを介して装着されており、また前記カバープレート15は前記シャワープレート14上にシール11tを介して装着されている。また前記ラジアルラインスロットアンテナ20は前記処理容器11上に、シール11uを介して装着されている。

【0035】さらに図5の基板処理装置100では前記放射板16とカバープレート15との間の界面が、前記処理容器11の上部の、前記放射板と係合する領域に形成された環状溝11gおよびこれに連通する排気ポート11Gを介して排気され、さらに前記界面には、その後0.8気圧程度のHeガスが、伝熱媒体として導入されている。導入されたHeガスは、バルブ11Vを閉鎖することで前記界面に封入される。

【0036】図5の基板処理装置100では、図3の基板処理装置10Aで使われていた下部シャワープレート31が撤去され、代わりに図6に示す格子状の導電性部材となる制御電極131が、前記プラズマ励起空間11Bとプロセス空間11Cとを隔てるように形成される。

【0037】図6を参照するに、前記格子状制御電極131にはプラズマ励起空間11Bにおいて励起されたラジカルが自由に通過できるサイズの開口部132が多数形成されており、従って、前記プラズマ励起空間11Bにおいて励起されたプラズマは、前記制御電極131を通過してプロセス空間11Cへと自由に拡散する。

【0038】図5の構成では前記格子状制御電極131は接地されており、その結果、前記ラジアルラインスロットアンテナ20から前記プラズマ励起空間11Bに導入されたマイクロ波は、前記プラズマ励起空間11Bにプラズマが形成されていない状態においても前記格子状制御電極131により反射され、プロセス空間11C中に侵入することはない。従って、被処理基板12がマイクロ波により損傷する問題は、図5の基板処理装置100では生じない。

【0039】前記格子状制御電極131はWやTi等により形成することができるが、表面に導電性窒化物、例えばWNやTiNの層131aを形成しておくことにより、プラズマ照射に対する耐性を向上させることができるのである。またかかる格子状制御電極131を石英ガラスにより形成し、表面に導電性窒化物層131aを形成してもよい。さらに、基板処理装置100では、プラズマ励起空間11Bにおいて処理容器11の側壁面を石英ライナ11Dにより覆っている。

【0040】図5の基板処理装置100では、前記処理ガス導入ポート11pにHeガスとN<sub>2</sub>ガスとが導入され、前記ラジアルラインスロットアンテナには、約2.8GHzのマイクロ波が供給される。典型的には処理容器11内のプロセス圧を66.5～266Pa(0.5～

2 Torr) の範囲に設定し、200~500°Cの温度範囲において被処理基板12の窒化処理あるいは酸窒化処理が実行される。

【0041】図7は、図5の基板処理装置100において、プラズマガスとしてHeを使った場合の、励起されるプラズマの状態密度を示す。

【0042】図7を参照するに、衝突断面積の小さいHeをプラズマガスとして使うことにより、励起されたHeラジカルHe\*はマイクロ波電界により大きく加速される。その結果、プラズマエネルギーが大きく増大し、原子状窒素N\*を励起するに十分なエネルギーが得られることがわかる。一方、Krをプラズマガスとして使っていた場合に効率良く励起されていた窒化水素ラジカルNH\*や窒素イオンN<sub>2</sub><sup>+</sup>の励起効率は大きく低減することがわかる。

【0043】そこで、本発明では基板処理装置100において、プラズマガスとしてHeを使うことにより、23~25eVの高いプラズマエネルギーにおいて原子状窒素N\*の効率的な励起を実現する。一方、プラズマ中の電子温度が高くなりすぎると抑制するため、本発明では先に提案されているマイクロ波よりも高い、約28GHzあるいはそれ以上の周波数のマイクロ波発生源22を使い、マイクロ波発生源22により発生されたマイクロ波によりラジアルラインスロットアンテナ20を駆動する。マイクロ波発生現の周波数としては、約2.4GHz, 8.3GHzなどの周波数を選択してもよい。さらにプラズマ励起空間11Bとプロセス空間11Cとを制御電極131により分離することにより、プロセス空間における電子温度およびプラズマエネルギーを、基板処理に適当なレベルまで低減させる。

【0044】特に、前記制御電極131の表面に先に説明したようにA<sub>1</sub>O<sub>2</sub>不動態膜は導電性窒化物を形成しておくことにより、制御電極は高エネルギープラズマに対して効果的に保護される。また、プラズマ励起領域11Bにおいて処理容器11の内壁を石英ライナ11Dにより覆うことにより、高エネルギープラズマによる処理容器11内壁のスパッタリングおよびこれに伴う基板の汚染の問題が回避される。

【0045】図8は本実施例の一変形例による基板処理装置100Aの構成を示す。

【0046】図8を参照するに、基板処理装置100Aでは制御電極31は絶縁膜31Aにより処理容器11から絶縁されており、負電圧源31Bが接続されている。

【0047】図8の構成によれば、前記制御電極31の電位を適当な負電位に制御することにより、前記プラズマ励起空間11Bにおいて励起された正電荷を有する窒素イオンN<sub>2</sub><sup>+</sup>を補足することが可能になり、窒素イオンN<sub>2</sub><sup>+</sup>がプロセス空間11Cに侵入するのが回避される。

【0048】本実施例の基板処理装置100あるいは100Aにおいて、前記プラズマガス供給ポート11pに

HeガスとN<sub>2</sub>ガスとO<sub>2</sub>ガスとを供給することにより、前記被処理基板12の酸窒化処理を行うことも可能である。

【第2実施例】図9は、本発明の第2実施例による基板処理装置200の構成を示す。ただし図9中、先に説明した部分に対応する部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

【0049】図9を参照するに、本実施例ではシャワーブレート14が撤去され、その代わりに、前記処理容器11に、被処理基板12に対して略対称的に、複数の処理ガス導入口11Pが形成されている。その結果、本実施例では前記プラズマ励起空間11Bの上部において、誘電体窓を構成するカバーブレート15が露出する。また、先の実施例と同様に、前記プラズマ励起空間11Bにおいては処理容器側壁が石英ライナ11Dにより覆われている。

【0050】本実施例によれば、基板処理装置11の構成が簡略化され、安価な費用で効率良く、前記プラズマガス供給ポート11pにHeガスとN<sub>2</sub>ガスとを供給し、前記ラジアルラインスロットアンテナ20に約2.8GHzのマイクロ波を供給することにより、原子状窒素N\*を使った被処理基板12の窒化処理を行うことが可能である。また、前記プラズマガス供給ポート11pにHeガスとN<sub>2</sub>ガスとO<sub>2</sub>ガスとを供給することにより、被処理基板12の酸窒化処理を行うことが可能である。

【第3実施例】図10は、本発明の第3実施例による基板処理装置300の構成を示す。ただし図10中、先に説明した部分に対応する部分には同一の参照符号を付し、説明を省略する。

【0051】図10を参照するに、基板処理装置300は先に図1で説明した基板処理装置1と類似した構成を有するが、石英処理容器2中に先の制御電極31と同様な制御電極6が設けられ、制御電極6により、前記処理容器2内の空間が、高密度プラズマ2Dが励起されるプラズマ励起空間2B1と被処理基板4を含むプロセス空間2B2とに分離される。

【0052】本実施例では、前記プラズマ励起空間2B1に前記処理ガス供給ライン2CよりHeガスとN<sub>2</sub>ガスが導入され、前記プラズマ励起空間2B1において原子状窒素N\*を励起する高い電子温度およびプラズマエネルギーを有する高密度プラズマ2Dが形成される。

【0053】このようにして形成された原子状窒素N\*は前記制御電極6を通じてプロセス空間2Cに拡散し、被処理基板4の表面を窒化する。かかる構成においても、プラズマの電子温度およびエネルギーは前記プラズマ励起空間2B1においては非常に高くても、前記プロセス空間2B2においては被処理基板4を処理するのに適当なレベルまで低下する。

【0054】本実施例においても、前記制御電極6の電位を電圧源6Aにより制御することにより、前記プラズマ

マ励起空間2B<sub>1</sub>において生じたN<sub>2</sub><sup>+</sup>などの低エネルギーの正イオンを捕獲し、プロセス空間2B<sub>2</sub>から排除することが可能になる。また、前記制御電極6の電位を制御することにより、前記プラズマ励起空間2B<sub>1</sub>における高密度プラズマ2Dの状態を制御することが可能になる。

【0055】本実施例の基板処理装置200において、前記処理ガス供給ライン2CからHeガスとN<sub>2</sub>ガスとO<sub>2</sub>ガスを導入することにより、前記プロセス空間2B<sub>2</sub>において基板4の酸窒化処理を行うことも可能である。

【0056】以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明はかかる特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

【0057】

【発明の効果】本発明によれば、プラズマ励起ガスとしてHeを使うことにより、基板処理装置中に原子状窒素N<sup>+</sup>を励起するに十分な高いエネルギーを有するプラズマを形成することが可能で、このようにして励起された原子状窒素N<sup>+</sup>を使うことにより、被処理基板を効率的に窒化処理することが可能になる。その際、高密度プラズマが形成されるプラズマ励起空間を被処理基板が含まれるプロセス空間から、制御電極により分離することにより、プロセス空間におけるプラズマエネルギーを基板処理に適当なレベルまで低下させることができになり、またプラズマ励起空間で形成された正イオンをトラップすることができる。本発明をマイクロ波励起プラズマを使った基板処理装置に適用する場合には、プラズマ励起を約28GHzあるいはそれ以上の周波数のマイクロ波により行うことにより、プラズマエネルギーが過大になるのを回避できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の誘導結合型プラズマ処理装置の構成を示す図である。

【図2】先に提案されたマイクロ波基板処理装置の構成を示す図である。

【図3】先に提案された別のマイクロ波基板処理装置の構成を示す図である。

【図4】図2あるいは図3のマイクロ波基板処理装置のプラズマ励起特性を説明する図である。

【図5】本発明の第1実施例によるマイクロ波基板処理装置の構成を示す図である。

【図6】図5のマイクロ波基板処理装置の一部を示す図である。

【図7】図5のマイクロ波基板処理装置のプラズマ励起特性を示す図である。

【図8】図5のマイクロ波基板処理装置の一変形例を示す図である。

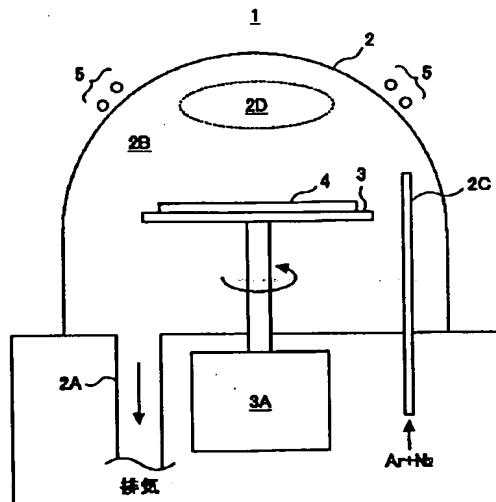
【図9】本発明の第2実施例によるマイクロ波基板処理装置の構成を示す図である。

【図10】本発明の第3実施例による誘導結合型プラズマ処理装置の構成を示す図である。

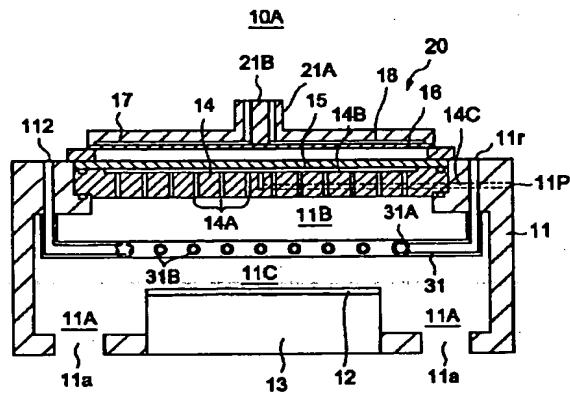
【符号の説明】

1、 300	誘導結合型基板処理装置
2	石英処理容器
2A	排気系
2B	プロセス空間
2C	処理ガス導入ポート
2D	高密度プラズマ
3	基板保持台
3A	回転機構
4	被処理基板
5	誘導コイル
10	10, 100, 100A, 200 マイクロ波プラズマ基板処理装置
11	処理容器
11A	空間
11B	プラズマ励起空間
11a	排気ポート
11p	ガス導入ポート
12	被処理基板
13	基板保持台
14, 31	シャワーブレート
14A	開口部
14C	ガス通路
15	カバーブレート
16	放射板
17	アンテナ本体
18	遮相板
19	冷却ブロック
19A	冷却水通路
20	ラジアルラインスロットアンテナ
21, 21A, 21B	同軸導波管
31A	処理ガス通路
31B	ノズル開口部
131	制御電極
131a	導電性窒化物膜

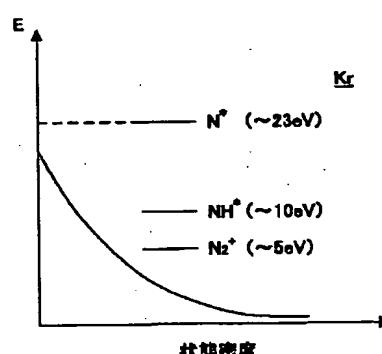
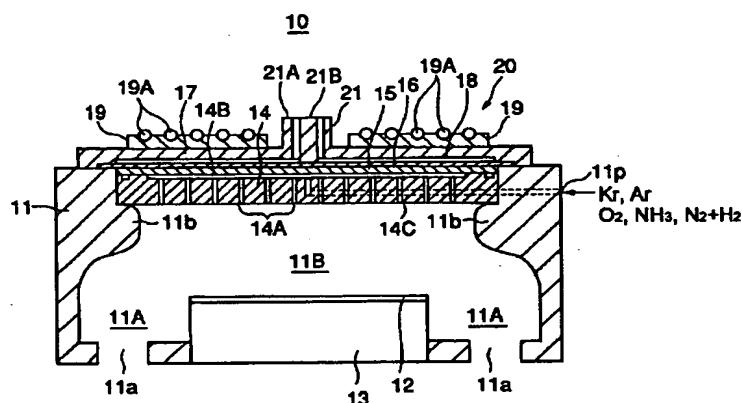
【図1】



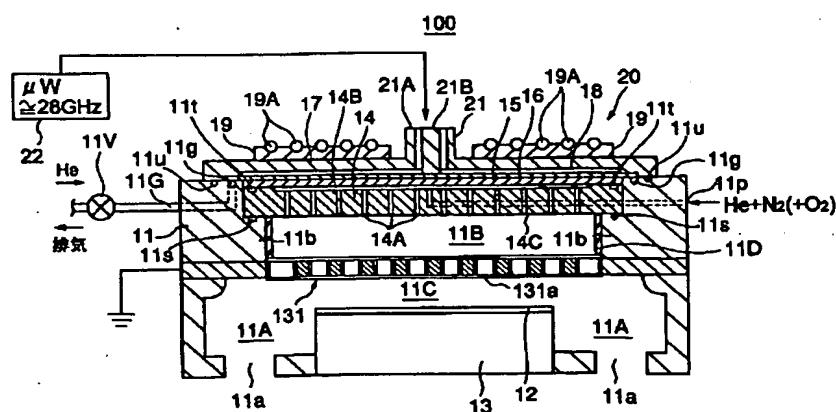
【図3】



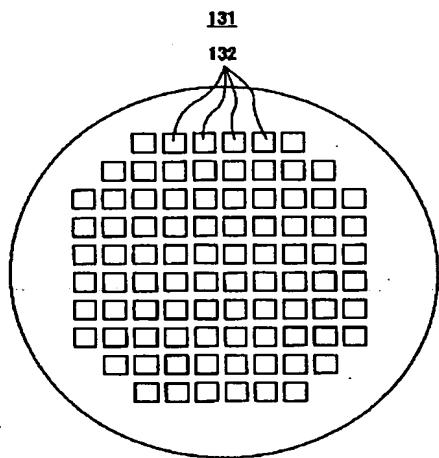
【図2】



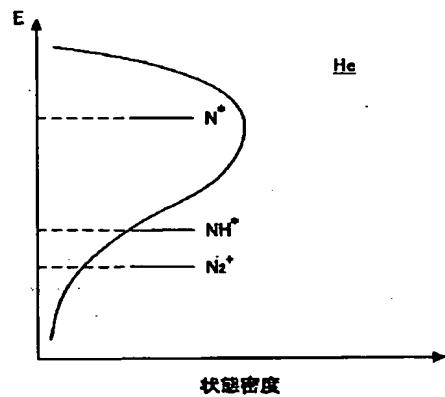
【図5】



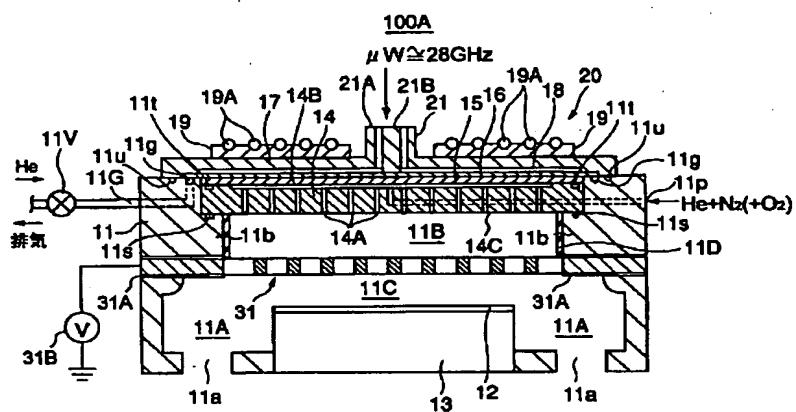
【図6】



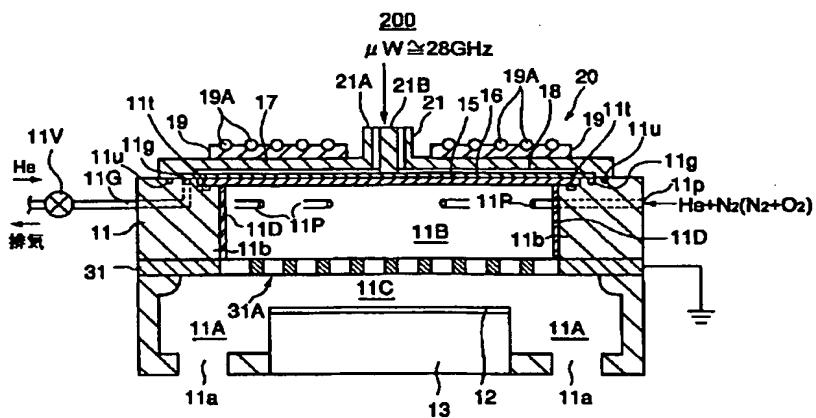
【図7】



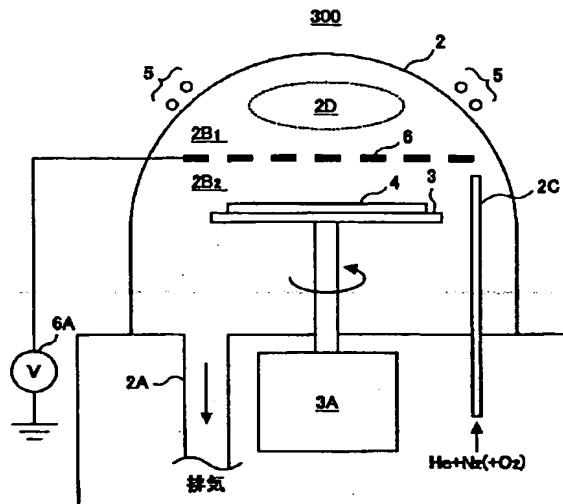
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 須川 成利

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉05 東北大  
学大学院工学研究科電子工学専攻内

(72)発明者 平山 昌樹

宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉05 東北大  
学大学院工学研究科電子工学専攻内

F ターム(参考) 4K028 BA02 BA05 BA21 BA22  
4K030 AA14 AA16 AA18 DA02 DA08  
FA01 HA06 KA08 KA17 KA19  
KA30 KA34 KA46 KA47  
5F045 AA20 AB40 AC11 AC15 AC17  
BB09 BB14 BB16 DP03 EH02  
EH03 EH04 EH05 EH08 EH11